

Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2004

10/516940
PCT/JPO3/076434 #2

17.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

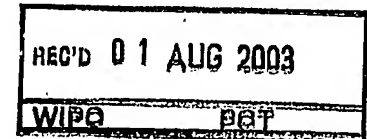
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 7 5 3 8 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 7 5 3 8 1]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

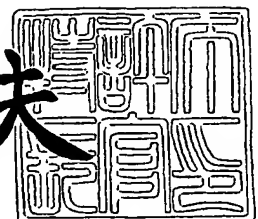


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 6 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 24302JP

【提出日】 平成14年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 船越 義郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 三木 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法

【特許請求の範囲】

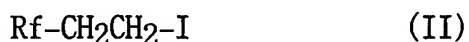
【請求項 1】 ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを与えるエチレン付加反応で使用される金属銅触媒。

【請求項 2】 ポリフルオロアルキルアイオダイドが一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数 1 ～ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物であり、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドが一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物である請求項 1 に記載の金属銅触媒。

【請求項 3】 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数 1 ～ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とする、一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法。

【請求項 4】 金属銅触媒が粉末状金属銅触媒又は担体に担持された金属銅触媒であり、反応温度が 50 ～ 200℃であり、反応圧力が 0.01 ～ 3 MPaである請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 工程 (a) 及び (b) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) の製造方法:

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

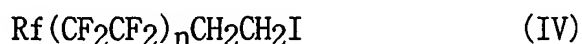
で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、nは1～8の整数を表し、Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



(Rf及びnは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する工程。

【請求項6】 工程 (a) ～ (c) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) の製造方法:

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

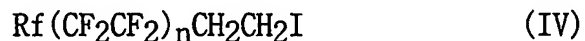
で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、nは1～8の整数を表し、Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



(Rf及びnは前記に定義される通りである)

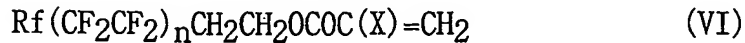
で示される化合物を製造する工程、

(c) 上記 (b) で得られる化合物 (IV) と一般式 (V) :



(式中、XはH又はCH₃、Mはアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式 (VI) :



(Rf、n、及びXは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートを製造する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンから、銅触媒を用いてポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素アルキルアイオダイドは、例えば、界面活性剤、医薬品、機能性高分子等の広範な製品の製造原料として幅広い用途を有している。

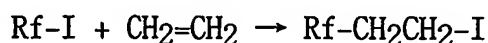
【0003】

特に、ポリフルオロアルキルアイオダイドのヨウ素とポリフルオロアルキル基の間にエチレンを付加した化合物（以下「ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド」と呼ぶ）は、ポリフルオロアルキルアイオダイドに比べ求核剤とヨウ素との置換反応が容易であるため、種々の化合物に変換が可能である。そのため、広範な製品の製造原料として注目されている。

【0004】

このポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法としては、例えば、下記のポリフルオロアルキルアイオダイドのエチレン付加反応（以下単に「エチレン付加反応」と呼ぶ）を用いる方法が知られている。

【0005】



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

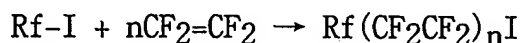
該エチレン付加反応においては、ルテニウム／活性炭 (Ru/C)、白金／活性炭 (Pt/C)、銀／アルミナ (Ag/Al₂O₃) 等の貴金属を触媒として用いる方法 (Konrad von Werner, Journal of Fluorine Chemistry, 28 (1985) 229-233)、アゾ

ビスイソブチロニトリル (AIBN)、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を触媒として用いる方法 (Neal O. Brace, Journal of Fluorine Chemistry, 93 (1999) 1-25) 等が報告されている。しかし、貴金属は高価なため製造コストが高いという問題点がある。有機過酸化物は高価でかつ使い捨てであるため製造コストがかかるとともに、それ自体危険性があり、また反応生成物への不純物混入の原因になるという問題点がある。また、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応についての報告例はない。

【0006】

ポリフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法としては、例えば、銅触媒を用いた下記のテロメリゼーション反応 (以下単に「テロメリゼーション反応」と呼ぶ) が知られている (特開平8-239336号公報、Qing-Yun Chen ら, Journal of Fluorine Chemistry, 36 (1987) 483-489)。

【0007】



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキル、nは1～8の整数を表す)

これまで、このテロメリゼーション反応と上記に示したエチレン付加反応の連続する工程を、同一の触媒で実施できるとの報告例はなく、これが可能になれば、プロセスの簡略化、製造コストの低減化を図ることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリフルオロアルキルアイオダイドのエチレン付加反応に用いる金属銅触媒、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法、並びに、同一の金属銅触媒を用いた一連のテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造

する方法を見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】

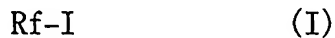
すなわち、本発明は下記の発明に関する。

【0011】

項1. ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを与えるエチレン付加反応で使用される金属銅触媒。

【0012】

項2. ポリフルオロアルキルアイオダイドが一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物であり、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドが一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物である項1に記載の金属銅触媒。

【0013】

項3. 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とする、一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法。

【0014】

項4. 金属銅触媒が粉末状金属銅触媒又は担体に担持された金属銅触媒であり、反応温度が50～200℃であり、反応圧力が0.01～3MPaである項3に記載の製造方法。

【0015】

項 5. 工程 (a) 及び (b) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) の製造方法:

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

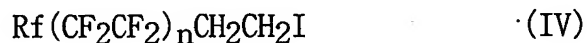
で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



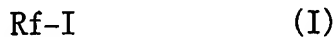
(Rf及び n は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する工程。

【0016】

項 6. 工程 (a) ~ (c) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) の製造方法:

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

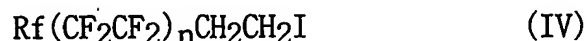
で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



(Rf及びnは前記に定義される通りである)

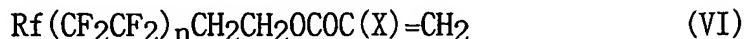
で示される化合物を製造する工程、

(c) 上記 (b) で得られる化合物 (IV) と一般式 (V) :



(式中、XはH又はCH₃、Mはアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式 (VI) :



(Rf、n、及びXは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートを製造する工程。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明を、以下に詳説する。

【0018】

本発明の金属銅触媒を用いたポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (II) の製造方法について説明する。本方法は、一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させて、一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する方法である。

【0019】

本発明の金属銅触媒は、金属単体の銅であれば特に限定はない。触媒活性の観点より、金属銅表面上で出発物質との接触面積が大きい粉末状のものが好ましい。粉末状銅の平均粒子径としては、例えば、0.1～300 μm程度が例示でき、30～150 μm程度が好ましい。

【0020】

金属銅触媒の使用量は、例えば、化合物 (I) の重量に対して0.1～90重

量%程度であればよく、好ましくは0.5～10重量%程度である。

【0021】

また、本発明の金属銅触媒は、金属銅を担体に担持させたものであってもよい。用いる担体としては、金属銅触媒の活性に悪影響を及ぼさない担体であれば特に限定はなく、例えば、金属酸化物が挙げられる。具体的には、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、及び酸化ケイ素からなる群から選ばれる単一金属の金属酸化物、或いは亜鉛、鉄、銅、チタン、ジルコニウム、セリウム、アルミニウム、及びケイ素からなる群から選ばれる2種以上の金属の複合酸化物等が挙げられる。金属を担持した担体の形状は特に限定はないが、触媒活性の観点から粉末状のものが好ましい。金属銅を担体に固定化する方法は、公知の方法を用いればよい。

【0022】

金属銅を担体に担持させた金属銅触媒における金属銅の含有量は、触媒の合計量に対して、0.01～50重量%程度であればよく、0.1～20重量%程度とするのが好ましい。

【0023】

金属銅を担体に担持させた金属銅触媒の使用量は、例えば、化合物(I)の重量に対して0.1～90重量%程度であればよく、好ましくは0.5～10重量%程度である。

【0024】

また、本発明の金属銅触媒には、触媒の活性を上げるため他の金属を添加してもよい。例えば、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、スズ等が例示される。そのうち、スズが好ましい。添加する金属の使用量は、例えば、金属銅触媒の重量に対して0.1～90重量%程度であればよく、好ましくは10～30重量%程度である。

【0025】

Rfで表されるポリフルオロアルキルとしては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のパーフルオロアルキル、或いは炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル上の水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキルが挙げら

れる。具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 、 $i\text{-C}_3\text{F}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9$ 、 $i\text{-C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{sec-C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{tert-C}_4\text{F}_9$ 、 $n\text{-C}_5\text{F}_{11}$ 、 $i\text{-C}_5\text{F}_{11}$ 、 $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$ 、 $i\text{-C}_6\text{F}_{13}$ 等のパーフルオロアルキル、或いは $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_m$ (m は1～5の整数)、 $\text{CH}_2\text{F}(\text{CF}_2)_m$ (m は1～5の整数)等のアルキル上の水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル等が挙げられる。これらの化合物は、公知の方法により製造される。

【0026】

本反応は、上記化合物 (I) と金属銅触媒をエチレンガスの加圧下で反応させることができる。エチレンガスの圧力は、例えば、0.01～3MPa程度であればよく、好ましくは0.1～1MPa程度である。化合物 (I) とエチレンガスのモル比は、例えば、1:1～1:1.2程度であればよい。

【0027】

本反応は、例えば、オートクレーブ等の圧力加熱容器に化合物 (I) 及び金属銅触媒を入れ、容器内を脱気し、ヒーターにて反応温度まで昇温した後、エチレンガスを容器内に導入し、同温下一定時間攪拌して反応させることができる。反応温度は、例えば、50～200℃程度が例示される。好ましくは、安全性及び反応速度の点から、70～120℃程度であればよい。本反応は、エチレンが消費されると反応内圧が低下するため、逐次エチレンを供給し内圧を一定に保つことが好ましい。内圧が低下すると反応速度が遅くなるからである。本反応において、エチレンの圧力低下が見られなくなった時点を反応の終点とした。反応時間は、反応条件により変化しうるが、通常0.5～4時間程度である。

【0028】

本反応は、上記金属銅触媒を用いることにより、高い転化率を達成することができる。また、高い選択率でモノエチレン付加体を製造することができる。また、上記の金属銅触媒は固体触媒であるため、生成物との分離が容易であり、かつ再利用が可能であるという利点も有している。

【0029】

次に、本発明の金属銅触媒を用いたテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応により、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) を製造する方法について説明する。

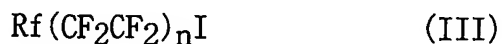
【0030】

テロメリゼーション反応は、一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、nは1～8の整数を表し、Rfは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する反応である。

【0031】

原料化合物 (I) におけるRfで示されるポリフルオロアルキルの具体例は、前記で示した通りである。

【0032】

金属銅触媒は、前記エチレン付加反応で示したものをを用いればよい。

【0033】

本反応は、公知の方法により実施することができる。例えば、オートクレーブ等の圧力加熱容器に化合物 (I) 及び金属銅触媒を入れ、容器内を脱気し、ヒーターにて80～140℃程度まで昇温する。テトラフルオロエチレンガスを容器内に導入し、容器内圧を0.3～1.2MPa程度に保ち、同温同圧下、一定時間攪拌して反応させることができる。

【0034】

このテロメリゼーション反応終了後、テロマー生成物を単離することなく同じ反応容器内で、引き続きエチレン付加反応に供することができる。また、エチレン付加反応は、テロメリゼーション反応で用いた金属銅触媒をそのまま用いることができる。テロメリゼーション反応後連続してエチレン付加反応を行う場合は、反応容器中のテトラフルオロエチレンを除き容器内を脱気してからエチレン付加反応を行うことが好ましい。

【0035】

また、このテロメリゼーション反応終了後、テロマー生成物を単離して次のエチレン付加反応に供することもできる。この際、重合度の低いテロマー (例えば

、炭素数6以下のテロマー等)は、リサイクルするために蒸留で分離することが好ましい。

【0036】

本発明の一連の製造方法を用いることにより、化合物 (I) から化合物 (IV) を1ステップで効率的に製造することができる。

【0037】

さらに、本発明の金属銅触媒を用いたテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応を経て、撥水撥油剤ポリマーの原料であるポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) を製造する方法について説明する。

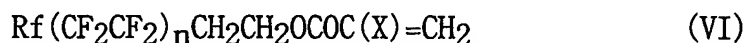
【0038】

本方法は、上記のテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応により得られる化合物 (IV) と一般式 (V) :



(式中、XはH又はCH₃、Mはアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式 (VI) :



(Rf、n、及びXは前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する方法である。

【0039】

化合物 (IV) とカルボン酸塩 (V) との反応は、例えば、常圧下、アルコール溶媒 (例えば、アミルアルコール、t-ブタノール、2-プロパノール等) に化合物 (IV) とカルボン酸塩 (V) を混合させ、通常、150~200℃程度で4~12時間程度加熱攪拌し、反応混合物からポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) を精製することにより行うことができる。

【0040】

Mで示されるアルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、反応性の点からカリウムが好ましい。

【0041】

本発明の一連の製造方法を用いることにより、化合物 (I) から化合物 (VI)

を効率的に製造することができる。

【0042】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ポリフルオロアルキルアイオダイドから安価な金属銅触媒を用いたエチレン付加反応により、効率的にポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造することができる。金属銅触媒を用いることにより、反応温度を低く設定することができ、反応終了後の触媒の分離が容易になり、また触媒の再利用も可能となる。

【0043】

また、本発明の製造方法によれば、テロメリゼーション反応及びエチレン付加反応を同一の金属銅触媒を用いて1ステップで行うことができるため、一連のポリフルオロアルキルエチルアイオダイド製造プロセスの簡略化、それに伴う製造コストの低減化を図ることができる。

【0044】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にするが、これにより本発明が限定されるものではない。

【0045】

実施例1（エチレン付加反応）

200mlハステロイ（登録商標）製のオートクレーブに、パーフルオロエチルアイオダイド（ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ）138.6g、銅粉8.21g（平均粒子径 $45\mu\text{m}$ 、三井金属社製）を入れ脱気し、 80°C まで昇温後、エチレンを導入しオートクレーブ内圧を1.0MPaとした。パーフルオロエチルアイオダイドが消費されると圧力が低下し気相中のエチレン分圧が高くなるので、エチレンの圧力に留意しながらエチレンを導入し、内圧を上記圧に保持した。エチレンの圧力の低下が見られなくなった時点を反応の終点とした。反応時間は80分であった。反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー（GC）で生成物の分析を行った。

【0046】

パーフルオロエチルアイオダイドの転化率は99.5%であり、生成したエチレン

付加体（エチレン 1 分子付加体）の選択率は 99.8% であった。

<GC 条件>

カラム: SE-30 3m

検出器: TCD 100mA

キャリアガス: ヘリウム 50ml/分

注入口 (INJ) と検出器 (DET) の温度: 250°C

昇温条件: 50°C (保持無し) → 10°C/分 → 250°C (保持 10 分)

カラム: Pora-Q 3m

検出器: TCD 100mA

キャリアガス: ヘリウム 50ml/分

注入口 (INJ) と検出器 (DET) の温度: 250°C

昇温条件: 50°C (保持無し) → 20°C/分 → 250°C (保持 10 分)

なお、カラムは、炭素数が 1 ~ 4 のポリフルオロアルキルアイオダイドを原料として用いた場合 Pora-Q を使用し、炭素数が 5 以上のポリフルオロアルキルアイオダイドを原料として用いた場合 SE-30 を使用した。

【0047】

実施例 2-6 (エチレン付加反応)

パーフルオロエチルアイオダイドの代わりに 1-ヨードパーフルオロオクタン ($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様に処理した。

【0048】

反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー (GC) で生成物の分析を行った。その結果を表 1 に示す。

【0049】

比較例 1 (エチレン付加反応)

パーフルオロエチルアイオダイドの代わりに 1-ヨードパーフルオロオクタン ($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$) を用い、銅触媒の代わりに有機過酸化物の *t*-ブチル ペルオキシ イソプロピル モノカーボネート (*t*-Butyl peroxy isopropyl monocarbonate) (パーブチル I、日本油脂 (株) 製) を用いること以外は、実施例 1 と同様に処理した。

【0050】

反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー (GC) で生成物の分析を行った。その結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	n-C ₈ F ₁₇ I g	銅触媒 g (wt% *)	反応温度 ℃	エチレン 圧力 MPa	反応時間 分	転化率 GC%
実施例 2	132	13.4 (10)	80	0.1	105	99.94
実施例 3	130.8	2.66 (2)	80	0.1	120	99.71
実施例 4	125.3	2.51 (2)	80	0.55	58	99.89
実施例 5	155.2	3.11 (2)	120	0.1	56	99.97
実施例 6	122.5	0.62(0.5)	120	0.55	40	99.86
比較例 1	133.2	0.13g **	105	0.1-0.2	180	97.7

*: n-C₈F₁₇I に対する重量%。

** : t-ブチル ペルオキシ イソプロピル モノカーボネート (パーブチル I) を用いた。

【0052】

1-ヨードパーフルオロオクタンの転化率は実施例2-6のいずれも99.7%以上であり、生成したエチレン付加体 (エチレン1分子付加体) の選択率はいずれも99.9%以上であった。

【0053】

実施例7 (テロメリゼーション反応-エチレン付加反応)

(1) 攪拌機を有する攪拌槽型加圧反応器に、1-ヨードパーフルオロブタン (n-C₄F₉I) 100g及び銅粉4g (325メッシュ、キシダ化学 (株) 製) を入れ、110℃に加熱する。同温下反応器にテトラフルオロエチレンを導入し、0.38MPaに加圧した。反応が進行するとテトラフルオロエチレンが消費されるので、内圧を確認し逐次テトラフルオロエチレンを導入して上記圧に保持した。総量18gのテトラフルオロエチレンを導入した後、反応を停止した。

【0054】

反応容器から反応混合物の分析サンプルを採取し、ガスクロマトグラフィー (GC) で生成物の分析を行った。その結果を表 2 に示す。このときの転化率は 40.0% であった。

【0055】

【表 2】

生成物分布: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$						
n	0	1	2	3	4	5
mol%	60.0	34.5	5.1	0.63	0.072	0.009

【0056】

(2) 反応器を脱気後、80℃に昇温し、エチレンをゆっくりと導入して内圧を 0.8MPa に設定した。その後は、実施例 1 と同様に処理した。

【0057】

パーフルオロエチルアイオダイドの転化率は 99.8% であり、生成したエチレン付加体 (エチレン 1 分子付加体) の選択率は 100% であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法、並びに、同一の銅触媒を用いた一連のテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを与えるエチレン付加反応に使用される金属銅触媒、並びに、一般式 (I) :



(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とする、一般式 (II) :



(Rfは前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法に関する。

【選択図】 なし

特願 2002-175381

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.